

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-278162

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 7 F 9/09

識別記号

庁内整理番号

J 9155-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平6-95738

(22) 出願日 平成6年(1994)4月8日

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 安原 尚史

大阪府摂津市西一津屋1の1 ダイキン工

業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 榎谷 哲也

大阪府摂津市西一津屋1の1 ダイキン工

業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 弁理士 逢坂 宏

(54) 【発明の名称】 リン酸ポリフルオロアルキルの製造方法

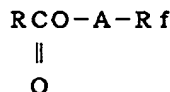
(57) 【要約】

【構成】 一般式： RCO_2ARf で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルとリン酸とを反応させて、一般式： $(\text{RfAO})_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ からなるリン酸ポリフルオロアルキルを製造する方法。

【効果】 容易に入手可能なポリフルオロアルキルハライドから高収率で一般式： RCO_2ARf なるエステルを製造した後に、リン酸類との反応による簡便な方法で、経済的かつ工業的にリン酸ポリフルオロアルキルを製造できるので、効率的な製造が困難であるポリフルオロアルコールを経由する従来法に比べてはるかに優れた製造方法を提供できる。

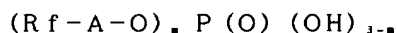
【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式 (I) :



(但し、この一般式中、R は水素原子又は飽和若しくは不飽和結合を含む炭素数 1~10 のアルキル基であり、A は単結合又は 2 価の有機基であり、R f は直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数 4~25 のポリフルオロアルキル基である。) で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルと、リン酸類とを反応させることを特徴とする。

一般式 (II) :



(但し、この一般式中、R f 及び A は前記したものと同じであり、m は 1~3 の整数を示す。) で表されるリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法。

【請求項 2】 R が水素原子又は飽和若しくは不飽和結合を含む炭素数 1~7 のアルキル基である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 A が単結合である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 A は、単結合又は 2 価の有機基であって、2 価の有機基としては、

*

【請求項 9】 反応によって生成する一般式: RCOH のカルボン酸を順次

||

O

反応系外へ除去する、請求項 1~8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 10】 反応を 100~170 °C で行う、請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、界面活性剤、撥水撥油剤、離型剤などの表面処理剤、及び各種含フッ素誘導体の原料として有用なリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法に関するものである。

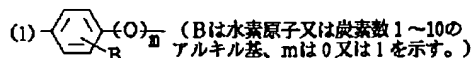
【0002】

【従来の技術】従来、リン酸ポリフルオロアルキルの製造方法としては、例えばポリフルオロアルコールとオキシハロゲン化リン、五酸化リン又はジアルキルホスファイトとを反応させる方法(特公昭 48-4770 号)や、ポリフルオロアルコールとビスホスホリルハライドとを反応させた後、加水分解する方法(特開昭 60-64990 号)などが知られている。

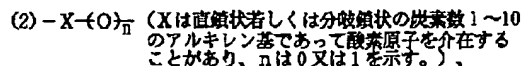
【0003】しかしながら、これらの方法はいずれも、高価なポリフルオロアルコールを原料として使用している。

【0004】ポリフルオロアルコールの製造方法としては、ポリフルオロアルキルハライドをアミド系化合物及

*【化 1】



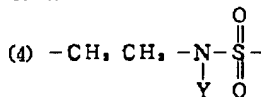
又は



若しくは

(3) 前記 (1) 及び (2) を組み合わせたもの

或いは



(Y は炭素数 1~2 のアルキル基を示す。)

である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】 pKa が 2.1 以下の酸の存在下に反応を行う、請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】 pKa が 2.1 以下の酸が硫酸又は p-トルエンスルホン酸である、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】 酸素を含む気体の流通下に反応を行う、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 8】 リン酸が、オルトリン酸、ポリリン酸及びメタリン酸からなる群より選択されるものである、請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

び水と反応させる方法(特公昭 52-8807 号)があるが、水の使用量が少なすぎる場合には、ポリフルオロアルキルハライドの転化率が低下する。

【0005】これを向上させようとして反応条件を過酷にすると、脱ハロゲン化水素反応に起因する RfCH=CH₂ なる副生オレフィンの生成割合が多くなるか、または水の使用量を多くすると、ポリフルオロアルキルハライドの転化率を向上させ得るが、目的とするポリフルオロアルコールの選択率が低下してしまう。選択率向上のため、ポリフルオロアルキルハライドを先ず RCO₂CH₂CH₂Rf なるエステルに変え、次いで加水分解反応によってポリフルオロアルコールに変えるという二段法(特公昭 52-17007 号)が挙げられるが、極めて多量のアミド系化合物を使用しなければならなかった。

【0006】

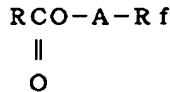
【発明が解決しようとする課題】上述のように、リン酸ポリフルオロアルキルを製造するための原料であるポリフルオロアルコールの効率的な製造方法が未だ見出されていないため、ポリフルオロアルコールを経由しない経済的かつ工業的なリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の如き

問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、一般に、酢酸エステルなどのカルボン酸エステルはリン酸とは反応しにくい(後述の比較例1参照)が、ポリフルオロアルキル基を含有するカルボン酸エステルとリン酸とは意外にも極めて高収率で反応して、リン酸ポリフルオロアルキルを効率良く製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、一般式(I)：



(但し、この一般式中、Rは水素原子又は飽和若しくは不飽和結合を含む炭素数1~10のアルキル基であり、Aは単結合又は2価の有機基であり、Rfは直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数4~25のポリフルオロアルキル基である。)で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルと、リン酸類とを反応させることを特徴とする、一般式(II)：



(M=アルカリ金属)で表されるアルカリメタルカルボキシレートと反

応させることによって、容易に得られる。

【0011】本発明において、原料として使用するポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステル的一般式

(I)において、Rfの炭素数は特に制限がないが、通常は工業的観点から4~25が用いられる。また、Rは水素原子であってよく、或いは飽和若しくは不飽和結合を*

エステルにおいては、例えば、RC-O-A-RfのRは、H、CH₃、



CH₃CH₂、CH₂=CH、CH≡C、CH₂CH₂CH₂、



CH₂=C、CH₃(CH₂)、CH₂、(CH₃)、CHCH₂、C
H、CH=CHCH₂、CH₃(CH₂)、CH₂、(CH₃)、CHCH
CH₂、(CH₃)、CCH₂、CH₃(CH₂)、CH₂、CH₃(
CH₂)、CH₂、CH₃(CH₂)、CH₂、CH₃(CH₂)、CH₂
CH₃(CH₂)、CH₂、

【化2】



が挙げられる。ここで、アンダーラインを付した基は入手性等の点で好ましいものである(以下、同様)。

【0013】また、上記一般式(I)及び(II)において、Aは単結合又は2価の有機基であって、2価の有機基としては、

【化3】

* (Rf-A-O)_m・P(O)(OH)₃、

(但し、この一般式中、Rf及びAは前記したものと同じであり、mは1~3の整数を示す。)で表されるリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法に係るものである。

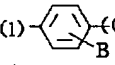
【0009】本発明によれば、容易に入手可能なポリフルオロアルキルハライドから高収率で一般式：RCO₂ARfなるエステルを製造した後に、リン酸との反応による簡便な方法で、経済的かつ工業的にリン酸ポリフルオロアルキルを製造できるので、効率的な製造が困難であるポリフルオロアルコールを経由する従来法に比べてはるかに優れた製造方法である。

【0010】本発明に使用するRfCO₂ARfは、例えば、米国特許第3239557号の明細書に記載されるように、RfCH₂CH₂Y(Y=Br又はI)で表されるポリフルオロアルキルハライドを無水アルコール溶媒中で

※含むアルキル基であれば炭素数は特に制限されないが、通常は工業的観点から1~10のアルキル基が用いられる。Rは、水素原子又は炭素数1~7のアルキル基が好ましい。

【0012】本発明において使用される代表的なポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エ

40

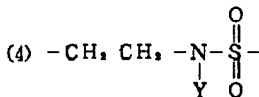
(1)  (Bは水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、mは0又は1を示す。)又は

(2) -X-(O)_n (Xは直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1~10のアルキレン基であって酸素原子を介することがあり、nは0又は1を示す。)、

若しくは

(3) 前記(1)及び(2)を組み合わせたもの

或いは



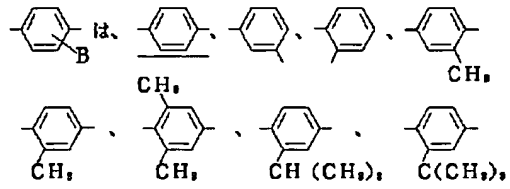
(Yは炭素数1~2のアルキル基を示す。)

50

で表される有機基がよい。

【0014】こうした2価の有機基において、

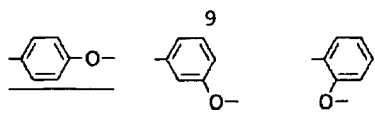
【化4】



等が挙げられる。

【0015】



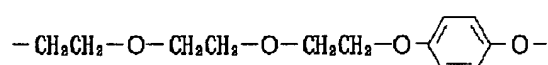
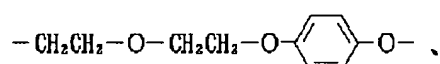
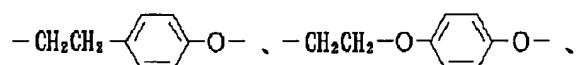
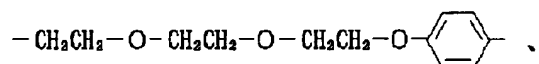
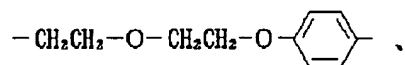
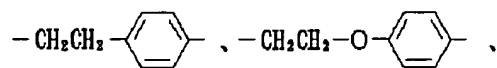


*等が挙げられる。

【0016】また、

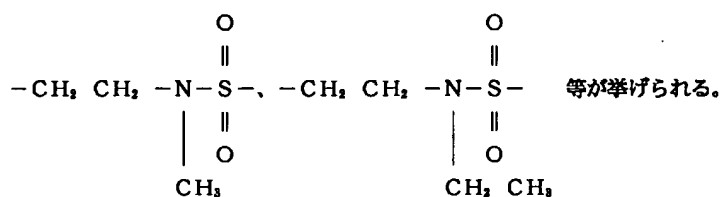
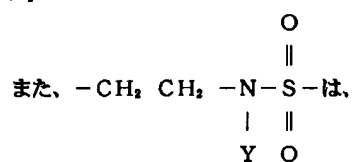
* 【化6】

$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}(\text{O})_n$ と $\text{—X—}(\text{O})_m$ が結合したものは、



等が挙げられる。

【0017】



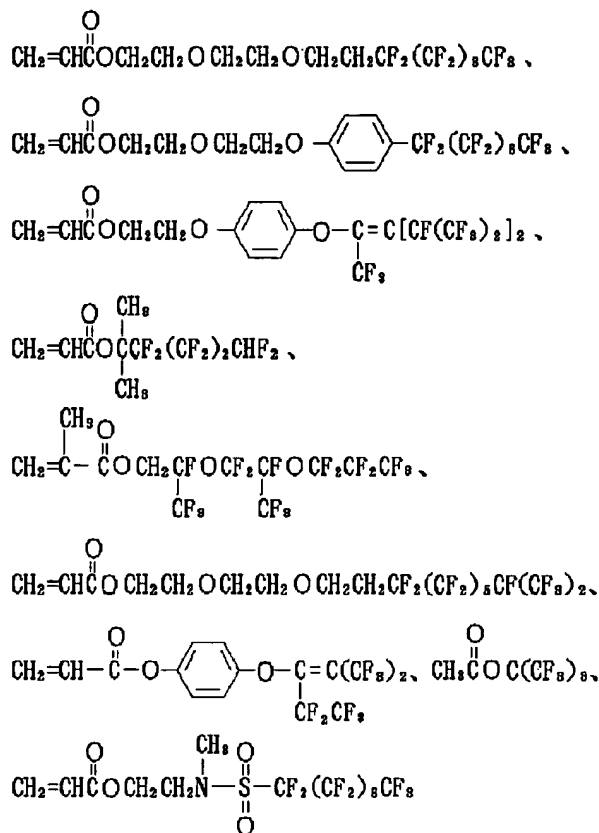
【0018】

12

$$\begin{array}{c}
 | \\
 \text{CF}_3 \\
 \hline
 \text{CF}_3 \text{ CF}_2 \text{ CF}_2 - \text{O} - \text{CF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} - , \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CF}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CF}_3 \\
 \hline
 \\
 \text{CF}_3 \text{ CF}_2 \text{ CF}_2 - \text{O} - \text{CF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} - , \\
 | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CF}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CF}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CF}_3 \\
 (\text{CF}_3)_2 \text{C} = \text{C} - \qquad \qquad , \quad [(\text{CF}_3)_2 \text{CF}]_2 = \text{C} - , \\
 | \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CF}_2 \text{ CF}_2 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{CF}_3
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} * \quad * \quad \text{CF}_3 \quad \text{CF}_2 \quad \text{CF}_2 \\ 30 \quad \quad \quad \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CF} (\text{CF}_3)_2$$
$$\begin{array}{c}
 \text{CF}_3 \text{ CF}_2 \text{ CF}_2 - \text{O} - \text{CF} - \text{CF}_2 -, \\
 | \\
 \text{CF}_3 \\
 \hline
 \text{CF}_3 \text{ CF}_2 \text{ CF}_2 - \text{O} - \text{CF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} \text{CF}_2 -, \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CF}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CF}_3 \\
 \hline
 \text{CF}_3 \text{ CF}_2 \text{ CF}_2 - \text{O} - \text{CF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} \text{CF}_2 -, \\
 | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{CF}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CF}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CF}_3
 \end{array}$$

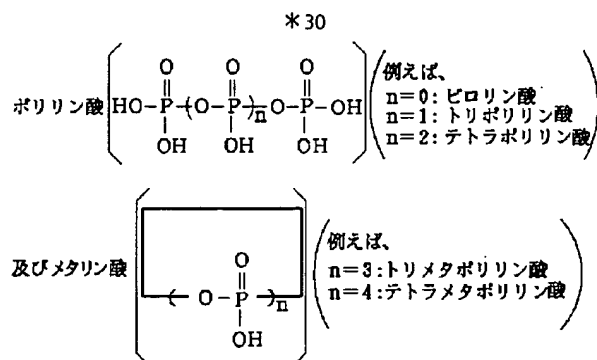
テル等の飽和カルボン酸エステル類及びアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル等の不飽和カルボン酸エステル類及び

【化8】



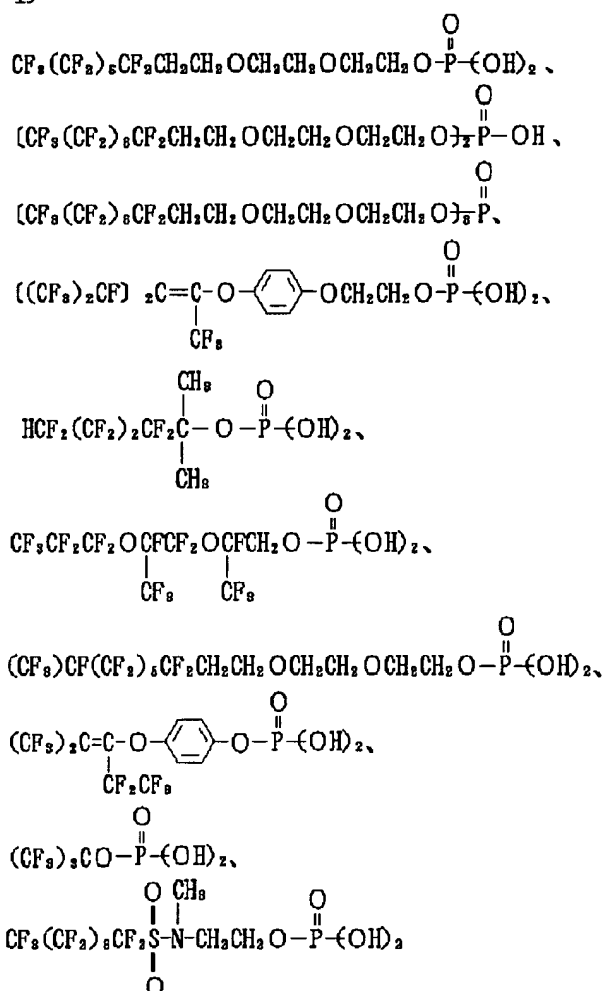
等が挙げられるが、その中でも、特に撥水撥油剤の中間体として工業的に大量生産されているポリフルオロアルキル基含有アクリル酸エステルが入手容易という点で好ましい。

*【0020】本発明で用いられるリン酸類としては、オルトリン酸 (H_3PO_4)、
【化9】



からなる群より選択されたものであり、その中でも、反応中の粘度を低くするという点でオルトリン酸が好ましい。

【0021】本発明の方法によって生成するリン酸ポリフルオロアルキルの例としては、
【化10】



等が挙げられる。

【0022】本発明の反応（広義にはエステル交換反応とも言える。）は、無触媒でも進行するが、触媒を使用する場合は、反応速度を高めるという点で、オルトリン酸（ $\text{pK}_a=2.1$ ）の pK_a 以下の pK_a の酸、例えば、塩酸、硫酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸のような鉱酸、 p -トルエンスルホン酸のような有機酸の存在下に行うのが望ましい。その中でも、蒸気圧が低い酸、反応中に系外へ除去されにくい硫酸、 p -トルエンスルホン酸が特に好ましい。

【0023】本発明の反応は不活性溶媒中で行うことも可能であるが、反応容器が大きくなる点及び目的物との分離操作が必要という点から、無溶媒で行うのが反応の効率上好ましい。

【0024】生成するカルボン酸（ RCOOH ）は反応系外へ順次除去することが望ましいが、この除去方法としては、①減圧下、②不活性ガスの流通下、③酸素を含む気体の流通下、の3つの方法が可能である。

【0025】但し、アクリル酸エステルなどの重合性化合物を原料として用いる場合には、上記①又は②の方法

では、原料のアクリル酸エステル、生成したアクリル酸が重合する可能性があり、これを防止するためにヒドロキノン等の重合禁止剤を使用すると、反応速度が低下するという現象が見られた。

【0026】また、たとえ重合禁止剤を用いて系内のアクリル酸エステルの重合を防止できても、生成するアクリル酸を系外へ除去する際、途中でアクリル酸が重合するのを防止することが困難であったが、上記③の方法を用いた場合は、原料のアクリル酸エステル、生成するアクリル酸の重合を効率よく抑制することが判明し、酸素を含む気体の中でも安全性、経済性の点で空気の流通下で反応を行うのが特に好ましい。

【0027】本発明の上記反応の反応温度は $50\sim 200^\circ\text{C}$ であってよく、特に $100\sim 170^\circ\text{C}$ が好ましい。 100°C より低い場合には、反応に長時間を要するし、 170°C を超えると、原料としてアクリル酸エステルなどの重合性化合物を用いる場合は、副反応として重合反応が一部進行する。

【0028】また、この反応において、リン酸とポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルとの割合は、

特に制限されないが、通常、後者がリン原子に対して1
～3モルで行われる。

*【0029】
*【発明の作用効果】



本発明は、一般式： RCOARf で表されるポリフルオロアルキル基含有カル
ボン酸エステルとリン酸類とを反応させているので、容※ ※易に入手可能なポリフル



オロアルキルハライドから高収率で一般式： RCOARf なるエステルを製造し

た後に、リン酸類との反応による簡便な方法で、経済的かつ工業的にリン酸ポリフルオロアルキルを製造できるので、効率的な製造が困難であるポリフルオロアルコールを経由する従来法に比べてはるかに優れた製造方法を提供できる。

【0030】

【実施例】次に、本発明を実施例について更に具体的に説明するが、この実施例は本発明を何ら限定するものではない。

【0031】実施例1

$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 51.8g (0.120モル)、85重量% H_3PO_4 11.5g (0.1モル)、 H_2SO_4 0.5g (0.005モル)を、気体導入管、温度計、攪★



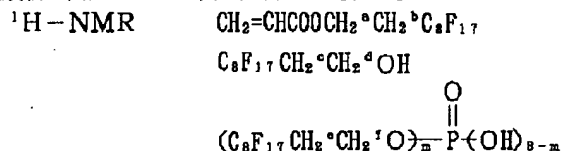
モル%、原料の $\text{CH}_2 = \text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ が2.3モル%含まれてい

た。

☆りであった。

【0034】出発原料及び生成物の同定データは次の通り

【化11】



(ppm)

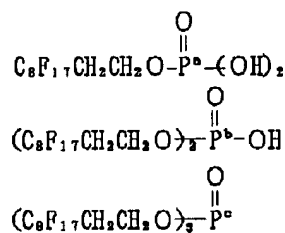
a : 4.45, T
b : 2.50, M
c : 3.95, T
d : 2.37, M
e : 4.38, M
f : 2.67, M

(a、d、fの比から各々の割合を算出)

【0035】

【化12】

$^{31}\text{P-NMR}$



(ppm)

a : 0.34, T
b : -1.18, M
c : -2.39, M

【0036】副生物としての RCOOH のカルボン酸($\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$)は、反応中に流通する乾燥空気により同伴させて、蒸留塔の上部で液化し、受器に溜ることで反応系から除去した。

【0037】実施例2

50 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{C}$

F_2, CF_2 , ($n=2$ が3.1モル%, $n=3$ が57.0モル%, $n=4$ が27.9モル%, $n=5$ が9.3モル%, $n=6$ が2.1モル%, $n=7$ が0.4モル%, 平均分子量: 569) を56.9g (0.1モル) 使用した以外は実施例1と同様に操作して、褐色固体54.7gを得た。

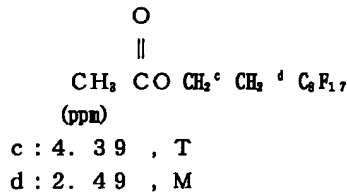
【0038】この化合物の組成は、 $(CF_2, CF_2, (CF_2, CF_2)_n, CH_2, CH_2, O)_m, P(O)(OH)$, $m=1$ が73.3モル%, $m=2$ が26.0モル%, $m=3$ が0.7モル%が94.6モル%, $CF_2, CF_2, (CF_2, CF_2)_n, CH_2, CH_2, OH$ が2.6モル%, 原料の $CH_2=CHCO_2, CH_2, CH_2, (CF_2, CF_2)_n, CF_2, CF_2$, が2.8モル%であった。

【0039】実施例3

$CH_3, CO_2, CH_2, CH_2, C_8F_{17}$, を51.4g (0.1モル) 使用した以外は実施例1と同様に操作して、褐色固体52.8gを得た。

【0040】この化合物の組成は、 $(C_8F_{17}, CH_2, CH_2, O)_m, P(O)(OH)$, $m=1$ が74.5モル%, $m=2$ が24.7モル%, $m=3$ が0.8モル%が92.3モル%, $C_8F_{17}, CH_2, CH_2, OH$ が4.3モル%, 原料の $CH_3, CO_2, CH_2, CH_2, C_8F_{17}$, が3.4モル%であった。

【0041】出発原料の分析データは次の通りであった。



【0042】実施例4

$C_8H_{11}CO_2, CH_2, CH_2, C_8F_{17}$, を56.2g (0.1モル) 用い、 $160^\circ C$ で24時間反応を行った以外は実施例1と同様に操作し、褐色固体51.2gを得た。

【0043】この化合物の組成は、 $(C_8F_{17}, CH_2, C^*$



1と同様に操作して、褐色固体48.7gを得た。 ※ ※ 【0050】

この化合物の組成は、 $(C_8F_{17}, CH_2, CH_2, O)_m, P(OH)$, $m=1$ が75.2モル%, $m=2$ が24.1モル%, $m=3$ が0.7モル★ ★%)が94.5モル%, $C_8F_{17}, CH_2, CH_2, OH$ が3.0モル%, 原料の $HCO-CH_2, CH_2, C_8F_{17}$, が



2.5モル%であった。

【0051】出発原料の分析データは次の通りであった。

* $H_2, O)_m, P(O)(OH)$, $m=1$ が76.5モル%, $m=2$ が22.6モル%, $m=3$ が0.9モル%)が93.4モル%, $C_8F_{17}, CH_2, CH_2, OH$ が2.5モル%, 原料の $C_8H_{11}CO_2, CH_2, CH_2, C_8F_{17}$, が4.1モル%含まれていた。

【0044】実施例5

85重量% H_2, PO_3 の代わりに、115重量%ポリリン酸8.52g (H_2, PO_3 として0.1モル) 使用した以外は実施例1と同様に操作し、褐色固体50.3gを得た。

【0045】この化合物の組成は、 $(C_8F_{17}, CH_2, CH_2, O)_m, P(O)(OH)$, $m=1$ が92.7モル%, $m=2$ が7.3モル%が90.3モル%, $C_8F_{17}, CH_2, CH_2, OH$ が2.6モル%, 原料の $CH_2=CHCOO, CH_2, CH_2, C_8F_{17}$, が7.1モル%含まれていた。

【0046】実施例6

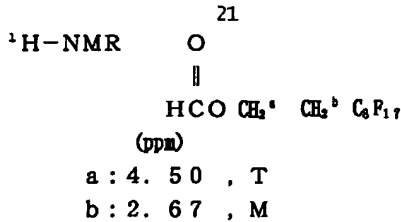
H_2, SO_3 の代わりに、p-トルエンスルホン酸を0.9g (0.005モル) 使用した以外は実施例1と同様に操作し、褐色固体51.7gを得た。

【0047】この化合物の組成は、 $(C_8F_{17}, CH_2, CH_2, O)_m, P(O)(OH)$, $m=1$ が75.4モル%, $m=2$ が24.0モル%, $m=3$ が0.6モル%が95.2モル%, $C_8F_{17}, CH_2, CH_2, OH$ が2.4モル%, 原料の $CH_2=CHCO_2, CH_2, CH_2, C_8F_{17}$, が2.4モル%含まれていた。

【0048】実施例7

H_2, SO_3 を添加せずに実施例3と同様に操作して、褐色固体35.0gを得た。この化合物の組成は、 $(C_8F_{17}, CH_2, CH_2, O)_m, P(O)(OH)$, $m=1$ が55.1モル%, $m=2$ が39.4モル%, $m=3$ が5.5モル%)が86.4モル%, $C_8F_{17}, CH_2, CH_2, OH$ が0.8モル%, 原料の $CH_3, CO_2, CH_2, CH_2, C_8F_{17}$, が12.8モル%含まれていた。

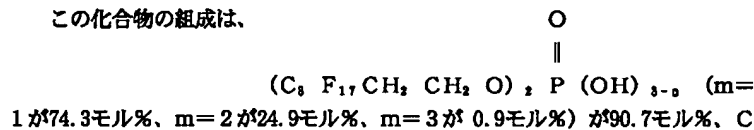
【0049】実施例8



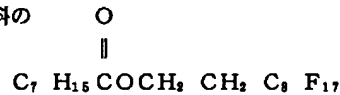
【0052】実施例9

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{17}$ を59.0g (0.1mol) 用い、乾燥空気を 400 ml/分で流通させる代わりに、20mmHgの減圧下で、1 * して、褐色固体50.1gを得た。
 50°C、24時間反応を行った以外は実施例1と同様に操作* 【0053】

この化合物の組成は、



, $\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が 2.4モル%、原料の



が 6.9モル%含まれていた。

※【化13】

【0054】実施例10

※

$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{F}_{17}$ を55.4g (0.1mol) 使用した
 以外は実施例1と同様に操作して、褐色固体53.2gを得た。

【0055】

★ ★【化14】

この化合物の組成は、 $-(\text{C}_6\text{F}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_m-\text{P}(\text{OH})_{3-m}$
 ($m=1$ が76.2モル%、 $m=2$ が23.0モル%、 $m=3$ が 0.8モル%)
 が92.8モル%、 $\text{C}_6\text{F}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ が 2.5モル%、
 原料の $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{F}_{17}$ が 4.7モル%含まれていた。

【0056】実施例11

実施例2において、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ ($n=2$ が0.64モル
 %、 $n=3$ が 56.01モル%、 $n=4$ が 24.71モル%、 n
 $=5$ が 10.56モル%、 $n=6$ が4.83モル%、 $n=7$ が1.
 87モル%、 $n=8$ が0.85モル%、 $n=9$ が0.38モル%、
 $n=10$ が0.11モル%、平均分子量: 592) を59.2g (0.1モ
 ル) 使用した以外は実施例2と同様に操作して、褐色固
 体56.9gを得た。 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ の炭
 素数は4~25であった。

【0057】この化合物の組成は、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{C}$
 $\text{F}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{P}(\text{O})(\text{OH})$

$-(\text{C}_6\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{P}(\text{OH})_{3-m}$
 ($m=1$ が73.3モル%、 $m=2$ が26.0モル%、 $m=$
 3 が 0.7モル%) が94.6モル%、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2$
 $\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が2.6モル%、原料の CH
 $=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2$
 CF_3 が 2.8モル%であった。

【0058】比較例1

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ を22.8g (0.1mol) 使用した以外
 は実施例1と同様に操作して、褐色固体23.2gを得た。

【0059】この化合物の組成は、 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_m\text{P}$
 $(\text{O})(\text{OH})_{3-m}$ ($m=1$ が90.4モル%、 $m=2$ が
 9.6モル%) が 9.3モル%、原料の $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}$
 $_{25}$ が90.7モル%含まれていた。

【手続補正書】

【提出日】平成7年2月17日

【手続補正1】

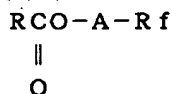
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

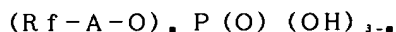
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】一般式(I)：



(但し、この一般式中、Rは水素原子又は飽和若しくは不飽和結合を含む炭素数1～10のアルキル基であり、Aは単結合又は2価の有機基であり、Rfは直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～25のポリフルオロアルキル基である。)で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルと、リン酸類とを反応させることを特徴とする、一般式(II)：



(但し、この一般式中、Rf及びAは前記したものと同じであり、mは1～3の整数を示す。)で表されるリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】即ち、本発明は、一般式(I)：



(M=アルカリ金属)で表されるアルカリメタルカルボキシレートと反

応させることによって、容易に得られる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

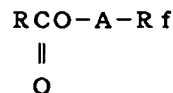
【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

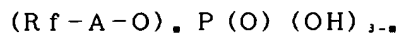
【補正内容】

【0011】本発明において、原料として使用するポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルの一般式(I)において、Rfの炭素数は特に制限がないが、通常は工業的観点から1～25が用いられる。また、Rは水素原子であってよく、或いは飽和若しくは不飽和結合を

*



(但し、この一般式中、Rは水素原子又は飽和若しくは不飽和結合を含む炭素数1～10のアルキル基であり、Aは単結合又は2価の有機基であり、Rfは直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素数1～25のポリフルオロアルキル基である。)で表されるポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エステルと、リン酸類とを反応させることを特徴とする、一般式(II)：



(但し、この一般式中、Rf及びAは前記したものと同じであり、mは1～3の整数を示す。)で表されるリン酸ポリフルオロアルキルの製造方法に係るものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明に使用するRCO₂ARfは、例えば、米国特許第3239557号の明細書に記載されるように、RfCH₂CH₂Y(Y=Br又はI)で表されるポリフルオロアルキルハライドを無水アルコール溶媒中で

含むアルキル基であれば炭素数は特に制限されないが、通常は工業的観点から1～10のアルキル基が用いられる。Rは、水素原子又は炭素数1～7のアルキル基が好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

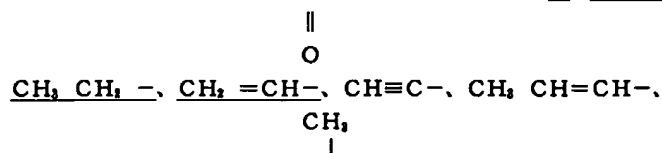
【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明において使用される代表的なポリフルオロアルキル基含有カルボン酸エ

ステルにおいては、例えば、 $RC-O-A-Rf$ のRは、H、 CH_2- 、



$CH_3-CH_2-CH_2-$ 、 $CH_2=C-$ 、 $CH_3-(CH_2)_2-CH_2-$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2-$ 、 $CH_3-CH=CHCH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-$ 、 $(CH_3)_3CHCH_2CH_2-$ 、 $(CH_3)_3CCH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_4-CH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_5-CH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_6-CH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_7-CH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_8-CH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_9-CH_2-$ 、

【化2】



が挙げられる。ここで、アンダーラインを付した基は入手性等の点で好ましいものである（以下、同様）。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

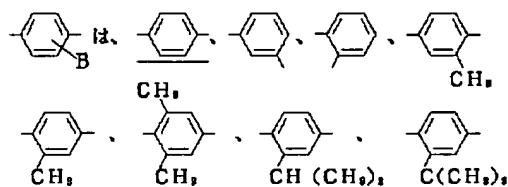
【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】こうした2価の有機基において、

【化4】



等が挙げられる。

【手続補正7】

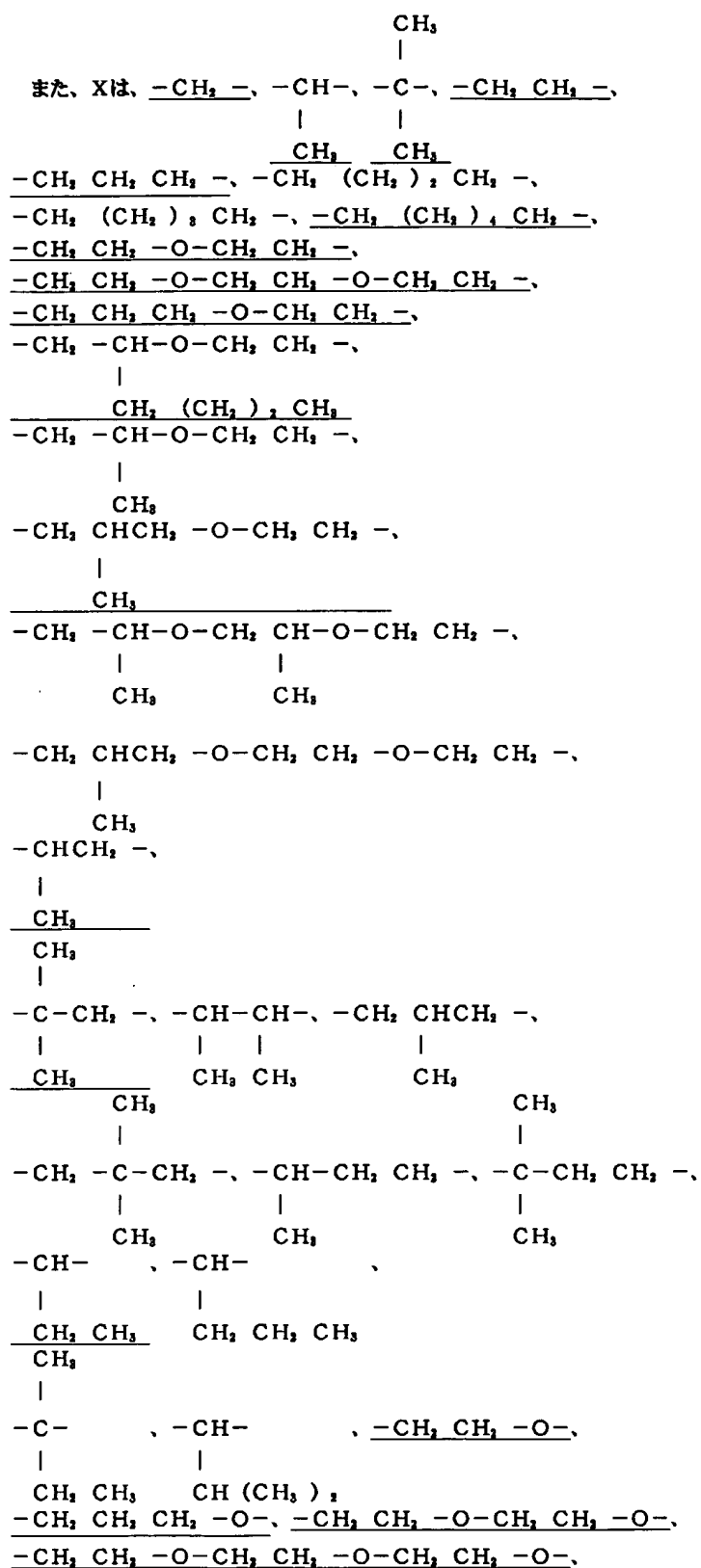
【補正対象書類名】明細書

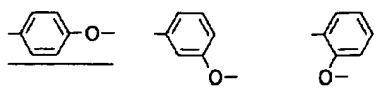
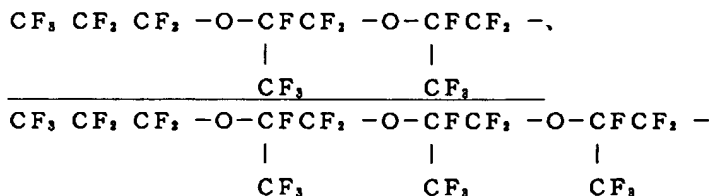
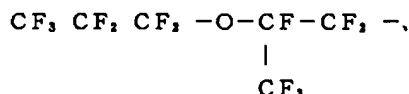
【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

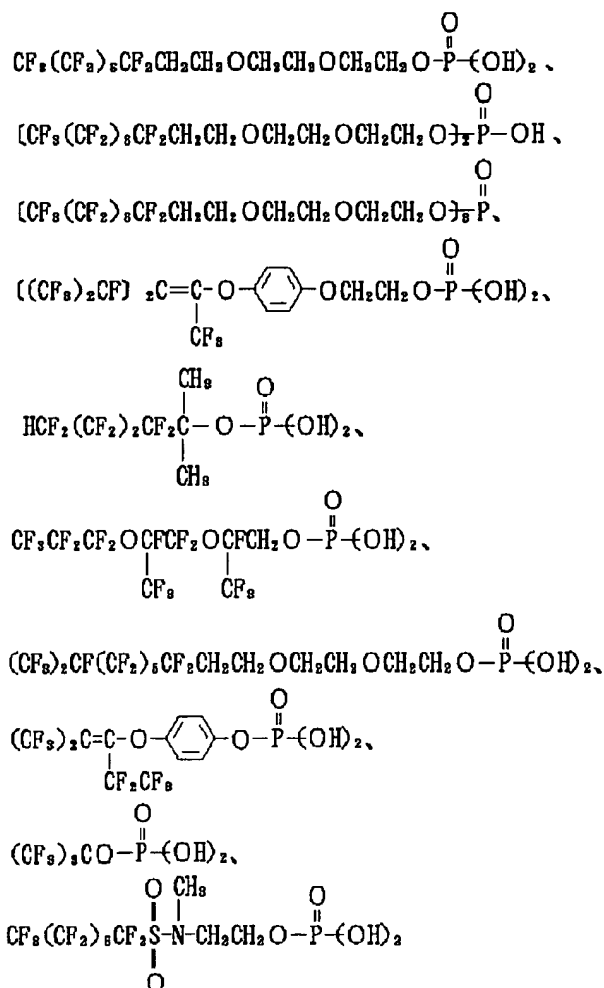
【補正内容】

【0015】




$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \qquad \qquad \text{CF}_3 \qquad \qquad \text{CF}_3 \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ (\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}- \qquad , \quad [(\text{CF}_3)_2\text{CF}]_2\text{C}=\text{C}- \qquad , \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{CF}_2 \quad \text{CF}_3 \qquad \qquad \text{CF}_3 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \quad \text{CF}_2 \quad \text{CF}_2 \\ \text{CF}_3 \end{array} \rangle \text{C} = \text{C} \langle \begin{array}{c} \text{CF} \quad (\text{CF}_3)_2 \end{array}$$

$$\begin{aligned} &*, (CF_2)_1, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_4, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_8, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{16}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{32}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{64}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{128}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{256}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{512}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1024}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2048}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{4096}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{8192}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{16384}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{32768}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{65536}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{131072}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{262144}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{524288}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1048576}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2097152}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{4194304}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{8388608}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{16777216}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{33554432}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{67108864}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{134217728}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{268435456}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{536870912}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1073741824}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2147483648}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{4294967296}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{8589934592}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{17179869184}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{34359738368}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{68719476736}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{137438953472}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{274877906944}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{549755813888}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1099511627776}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2199023255552}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{4398046511104}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{8796093022208}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{17592186044416}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{35184372088832}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{70368744177664}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{140737488355328}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{281474976710656}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{562949953421312}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1125899906842624}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2251799813685248}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{4503599627370496}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{9007199254740992}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{18014398509481984}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{36028797018963968}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{72057594037927936}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{144115188075855872}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{288230376151711744}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{576460752303423488}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1152921504606846976}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2305843009213693952}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{4611686018427387904}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{9223372036854775808}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{18446744073709551616}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{36893488147419103232}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{73786976294838206464}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{147573952589676412928}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{295147905179352825856}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{590295810358705651712}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1180591620717411303424}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2361183241434822606848}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{4722366482869645213696}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{9444732965739290427392}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{18889465931478580854784}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{37778931862957161709568}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{75557863725914323419136}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{151115727451828646838272}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{302231454903657293676544}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{604462909807314587353088}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1208925819614629174706176}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2417851639229258349412352}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{4835703278458516698824704}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{9671406556917033397649408}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{19342813113834066795298816}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{38685626227668133590597632}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{77371252455336267181195264}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{154742504910672534362390528}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{309485009821345068724781056}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{618970019642690137449562112}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1237940039285380274899124224}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2475880078570760549798248448}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{4951760157141521099596496896}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{9903520314283042199192993792}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{19807040628566084398385987584}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{39614081257132168796771975168}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{79228162514264337593543950336}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{158456325028528675187087900672}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{316912650057057350374175801344}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{633825300114114700748351602688}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1267650600228229401496703205376}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2535301200456458802993406410752}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{5070602400912917605986812821504}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{10141204801825835211973625643008}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{20282409603651670423947251286016}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{40564819207303340847894502572032}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{81129638414606681695789005144064}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{162259276829213363391578010288128}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{324518553658426726783156020576256}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{649037107316853453566312041152512}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1298074214633706907132624082305024}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{2596148429267413814265248164610048}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{5192296858534827628530496329220096}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{10384593717069655257060992658440192}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{20769187434139310514121985316880384}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{41538374868278621028243970633760768}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{83076749736557242056487941267521536}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{166153499473114484112975882535043072}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{332306998946228968225951765070086144}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{664613997892457936451903530140172288}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{1329227995784915872903807060280344576}, CF_2 -, CF_3, (CF_2)_{265845599156983174580761412056068$$

【化10】



等が挙げられる。

【手続補正 10】

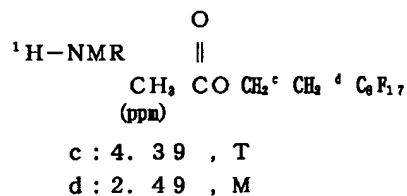
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】出発原料の分析データは次の通りであった。



【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】

【化 14】

この化合物の組成は、 $(\text{C}_6\text{F}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_m-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_{3-m}$
 ($m=1$ が 76.2 モル%、 $m=2$ が 23.0 モル%、 $m=3$ が 0.8 モル%)
 が 92.8 モル%、 $\text{C}_6\text{F}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ が 2.5 モル%、
 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{F}_{17}$ が 4.7 モル%含まれていた。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】実施例 11

実施例 2 において、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}$

$2, (\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ ($n=2$ が 0.64 モル%、 $n=3$ が 56.01 モル%、 $n=4$ が 24.71 モル%、 $n=5$ が 10.56 モル%、 $n=6$ が 4.83 モル%、 $n=7$ が 1.87 モル%、 $n=8$ が 0.85 モル%、 $n=9$ が 0.38 モル%、 $n=10$ が 0.11 モル%、平均分子量：592) を 59.2 g (0.1 モル) 使用した以外は実施例 2 と同様に操作して、褐色固体 56.9 g を得た。